

Mécanique statistique

— L'équation de Boltzmann

C. LONGUEMARE

30 novembre 2010

" Le livre de M. Boltzmann sur les Principes de la Mécanique nous incite à établir et à discuter du point de vue mathématique d'une manière complète et rigoureuse les méthodes basées sur l'idée de passage à la limite, et qui de la conception atomique nous conduisent aux lois du mouvement des continua."

*David Hilbert (1900). **

*[http ://fr.wikipedia.org/wiki/equation_de_Boltzmann](http://fr.wikipedia.org/wiki/equation_de_Boltzmann)

- Système de la mécanique statistique
 N constituants microscopiques sous agitation thermique

$$N \sim 10^{23} \gg 1$$

- Etat microscopique
Classiquement, l'état de tous les constituants peut être déterminé à l'instant t dans l'espace de phase $\tilde{x}$.

$$\tilde{x} = (x_i) = (X_i, p_i)_{i=1, \dots, N} \quad \text{soit } 6N \text{ dimensions}$$

- La densité de probabilité dans l'espace de phase, symétrique par rapport aux permutations, est normalisée à $N!$

$$\mathcal{D}(\tilde{x}) = \mathcal{D}(x_1, \dots, x_N) \quad \int \mathcal{D}(\tilde{x}) d\tau = N! \text{ avec } d\tau = dx_1 \dots dx_N$$

- Hypothèse ergodique
La mesure macroscopique de A est la moyenne sur un "ensemble" d'états microscopiques du système.

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N!} \int A(\tilde{x}) \mathcal{D}(\tilde{x}) d\tau \quad \text{soit} \quad \mathcal{P}(\tilde{x}) = \frac{1}{N!} \mathcal{D}(\tilde{x})$$

- fonctions de distribution à une et deux particules

$$f_1(x) = \frac{1}{N!} \int \sum_i \delta(x - x_i) \mathcal{D}(\tilde{x}) d\tau = \frac{1}{N-1!} \int \mathcal{D}(\tilde{x}) dx_2 \dots dx_N$$

$$f_2(x, x') = \frac{1}{N-2!} \int \mathcal{D}(\tilde{x}) dx_3 \dots dx_N$$

$f_1(x)$ est la densité de constituants en x avec $\int f_1(x) dx = N$

- Les fonctions de corrélation à deux particules sont par définition $g_2(x, x')$

$$g_2(x, x') = f_2(x, x') - f_1(x)f_1(x')$$

- pour les systèmes dilués $V \rightarrow \infty$ et $N \gg 1$

$$g_2(x, x') \rightarrow 0$$

- Par exemple, la densité de probabilité à $t = 0$

$$\mathcal{D}(\tilde{x} = x_1, \dots, x_N) = \sum_{\substack{\text{permutations} \\ \forall i_1, \dots, i_N}} \delta(x_{i_1} - x_1(0)) \dots \delta(x_{i_N} - x_N(0))$$

La mécanique (dynamique classique)

- le crochet de Poisson $\{A, B\}$ à N constituants

$$\{A(\tilde{x}), B(\tilde{x})\} = \sum_{3N} \left(\frac{\partial A}{\partial X} \frac{\partial B}{\partial p} - \frac{\partial A}{\partial p} \frac{\partial B}{\partial X} \right)$$

- évolution de la fonction $A(\tilde{x}, t)$ du système de N constituants

$$\dot{A} = -\{\mathcal{H}, A\} = \Lambda \circ A$$

$$\Rightarrow A(\tilde{x}, t) = \exp(\Lambda t) \circ A(\tilde{x}, 0)$$

$$\text{avec} \quad \Lambda = \sum_{3N} \left[\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} \frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial X} \frac{\partial}{\partial p} \right]$$

exemples $A \equiv X_i$ ou $A \equiv p_i$

- On montre (réf Akhiezer & al éditions MIR 1977)

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{D}(\tilde{x}, t) = -\{\mathcal{H}(\tilde{x}), \mathcal{D}(\tilde{x}, t)\}$$

- Si l'hamiltonien ne comprend que des termes à 1 ou 2 constituants

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}(i) + \sum_{(ij)} \mathcal{V}(ij) = \mathcal{H}(1) + \mathcal{H}(2)$$

- on montre les équations de BBGKY *

$$\frac{\partial}{\partial t} f_n(x_1 \dots x_n, t) = \dots (f_n) \dots, (f_{n+1}) \dots \dots \dots \quad n \leq N$$

- Avec $n = 1$, BBGKY devient :

$$\frac{\partial}{\partial t} f_1(x_1, t) = -\{\mathcal{H}(1), f_1(x_1, t)\} - \int dx_2 \{\mathcal{V}(1, 2), f_2(x_1, x_2, t)\}$$

*Bogolioubov-Born-Green-Yvon-Kirkwood

Un modèle explicite

- Précisons les hamiltoniens à un ou deux constituants

$$\mathcal{H}(1) = \frac{p_1^2}{2m} + U(X_1) \quad \mathcal{V}(1,2) = V(X_1 - X_2)$$

- Calcul des crochets de Poisson

$$\{\mathcal{H}(1), f_1(x_1, t)\} = \frac{p_1}{m} \frac{\partial f_1}{\partial X_1} + F_1 \frac{\partial f_1}{\partial p_1} \quad F_1 = -\frac{\partial U}{\partial X_1}$$

$$\{\mathcal{V}(1,2), f_2(x_1, x_2, t)\} = F_{1,2} \left(\frac{\partial f_2}{\partial p_1} - \frac{\partial f_2}{\partial p_2} \right) \quad F_{1,2} = -\frac{\partial V}{\partial X_1}$$

- Equation d'évolution de f_1

$$\frac{\partial}{\partial t} f_1(x_1, t) + \frac{p_1}{m} \frac{\partial f_1}{\partial X_1} + F_1 \frac{\partial f_1}{\partial p_1} = - \int dx_2 \{ \mathcal{V}(12), f_2(x_1, x_2, t) \}$$

Tous les termes de l'équation ci-dessus sont de dimension $\frac{f}{t}$

- Si le système est dilué (sans corrélations)

$$\{f_2(x_1, x_2, t)\} = f_1(x_1, t) f_1(x_2, t) + 0.$$

Les hypothèses

1. Les particles interagissent selon des collisions binaires ; le gaz est suffisamment dilué pour pouvoir négliger les corrélations.

$$f_2(x_1, x_2, t) = f_1(x_1, t) f_1(x_2, t)$$

2. Les collisions sont localisées dans l'espace et donc dans le temps. A la limite, on doit pouvoir poser

$$V(X_1 - X_2) = a \delta(X_1 - X_2)$$

3. Les collisions sont élastiques, c'est-à-dire que l'impulsion et l'énergie sont préservés lors d'une collision. Le vecteur $\vec{e}$ (figure 2) sur la demi-sphère unité détermine l'état final

$$\vec{p}' = \vec{p} - \vec{q} = \vec{p} - (m\vec{V}_r \cdot \vec{e}) \vec{e}$$

$$m\vec{V}_r = \vec{p} - \vec{p}_1$$

$$\vec{p}'_1 = \vec{p}_1 + \vec{q} = \vec{p}_1 + (m\vec{V}_r \cdot \vec{e}) \vec{e}$$

($\vec{e}$ est la direction du transfert d'impulsion, voir l'annexe)

4. Les constituants sont des sphères dures. La section différentielle s'écrit

$$d\sigma = s^2 \cos(\alpha) d\Omega_\alpha = R^2 d\Omega_\theta \Rightarrow \sigma_{tot} = 4\pi R^2$$

(voir l'annexe : $s = 2R$)

Le nombre de collisions par unité de temps dans $d\Omega$

$$dn = F \times d\sigma \quad \text{avec le flux de particules } F = \text{densité} \times V_r$$

5. Equation cinétique de Boltzmann s'écrit

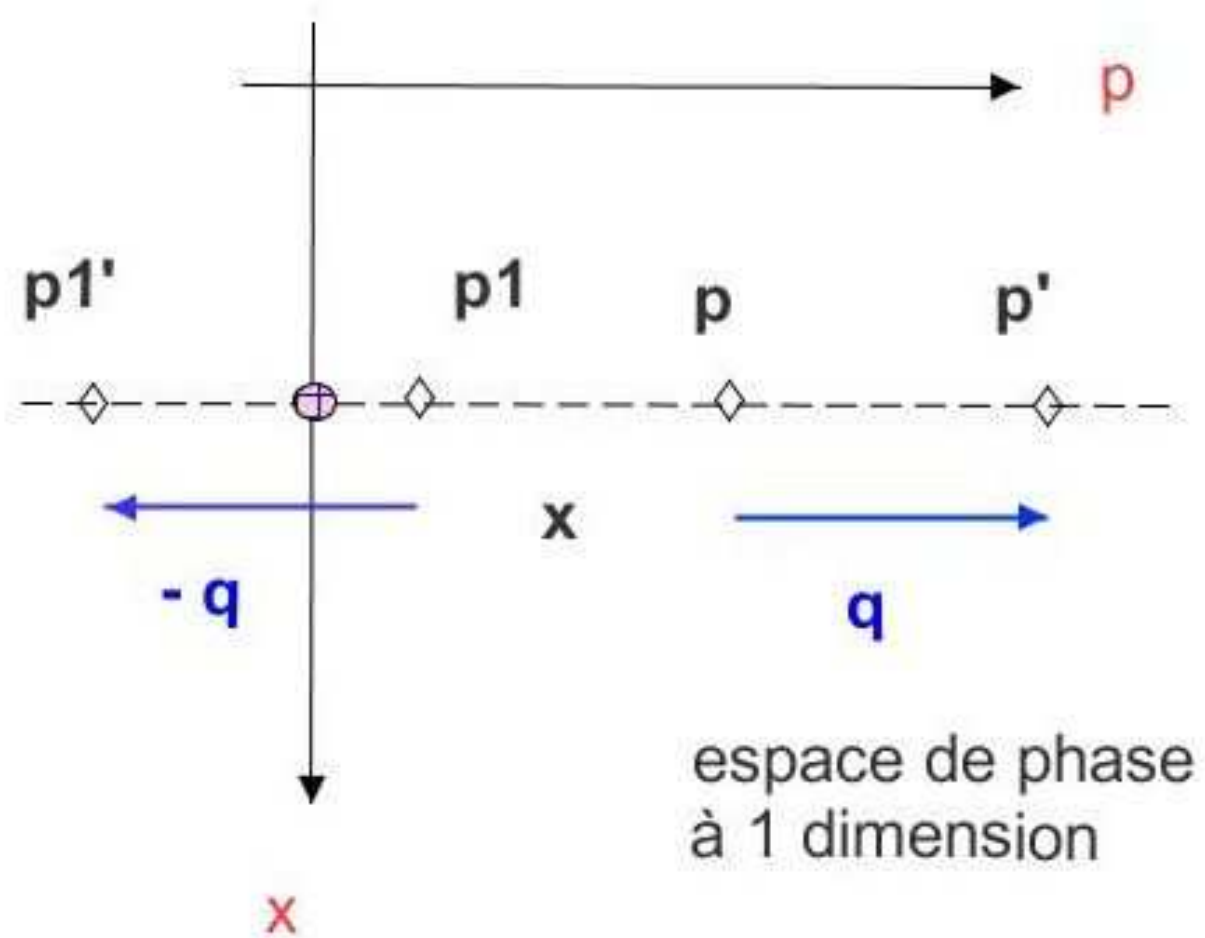
$$\frac{\partial}{\partial t} f(x, t) + \frac{p}{m} \frac{\partial f}{\partial X} + F \frac{\partial f}{\partial p} = L^{(2)}(x, f) = \text{intégrale de collision}$$

$$L^{(2)}(x, f) = \int |\vec{V}_r| \frac{d\sigma}{d\Omega_\theta} (f'_1 f' - f_1 f) d^3p_1 d\Omega_\theta$$

$$f'_1 = f(X, p'_1) \quad f' = f(X, p') \quad f_1 = f(X, p_1) \quad f = f(X, p)$$

Les termes de l'équation sont de dimension $\frac{f}{t}$

Espace de phase et intégrale de collision



Théorème H de Boltzmann

Les hypothèses

1. Sans corrélations la distribution de probabilité du système s'écrit

$$\mathcal{P}(\tilde{x}) = \frac{\mathcal{D}(\tilde{x})}{N!} = \prod_i f(x_i) \quad \text{avec } f(x) \text{ telle que } \int f(x) dx = 1$$

2. La définition de l'entropie conduit à

$$S = -k \int \mathcal{P}(\tilde{x}) \ln(\mathcal{P}(\tilde{x})) d\tau = -kN \int f(x) \ln(f(x)) dx$$

Cette relation définit l'entropie à une constante près car si $f \rightarrow a f$ et $x \rightarrow x/a$

$$S \rightarrow S - kN \ln(a)$$

3. La variation de l'entropie dans tout l'espace

$$\dot{S} = -k N \int \frac{\partial f(x)}{\partial t} \ln(f(x)) dx \quad \text{avec } dx = d^3X d^3p$$

4. La variation de l'entropie ne dépend que de l'intégrale de collision (Annexe 2) donc

$$\dot{S} = -kN \int |\vec{V}_r| \frac{d\sigma}{d\Omega_\theta} (f'_1 f' - f_1 f) \ln(f) d^3 p_1 d^3 p d\Omega_\theta d^3 X$$

5. Puis on symétrise et on inverse la collision ; $|\vec{V}_r|$ est invariant dans ces transformations, idem pour l'élément d'intégration,

$$\dot{S} = + \frac{1}{4} kN \int |\vec{V}_r| \frac{d\sigma}{d\Omega_\theta} \ln\left(\frac{f'_1 f'}{f f_1}\right) (f'_1 f' - f_1 f) d^3 p_1 d^3 p d\Omega_\theta d^3 X$$

6. Conclusion

$$\dot{S} \geq 0$$

$$\text{car } \forall u = \frac{f'_1 f'}{f f_1} \Rightarrow \ln(u)(u - 1) \geq 0$$

7. A l'équilibre $f(x)$ est évidemment indépendant de X mais il reste à démontrer que la distribution de Maxwell satisfait à $\dot{S} = 0$

8. Les deux termes intervenant dans $\dot{S}$ peuvent être interprétés comme des gains et des pertes entropiques

9. A la limite $T \rightarrow 0$, $|\vec{V}_r| \rightarrow \sim 0$ et $\dot{S} \rightarrow 0$.

La statistique classique de Maxwell

- La distribution de Maxwell à un constituant (avec $\beta = \frac{1}{kT}$)

$$f(x) dx \propto \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right) d^3X d^3p$$

- Vérifions que l'entropie est stable pour cette distribution

$$\frac{f'_1 f'_1}{f f_1} = \exp\left(-\beta \frac{p'^2_1 + p'^2_1 - p^2_1 - p^2_1}{2m}\right) = 1$$

à cause de la conservation de l'énergie dans la collision élémentaire

$$a + b \rightarrow a' + b'$$

- Conclusion : dans les conditions de la distribution de Maxwell, l'équilibre est réalisé

$$\dot{S} = 0 \text{ et } L^{(2)}(x, f) = 0$$

Annexe 1

soit à décrire une collision à deux corps sans changement de nature des constituants :

$$a + b \rightarrow a' + b'$$

$$(p) + (p_1) = (p') + (p'_1) \text{ cons de (p)}$$

– Le transfert d'impulsion $\vec{q}$

$$\vec{q} = \vec{p} - \vec{p}' = -\vec{p}_1 + \vec{p}'_1$$

– L'impulsion totale du système $a + b$

$$\vec{p}_{tot} = \vec{p} + \vec{p}_1 = \vec{p}' + \vec{p}'_1$$

– La vitesse relative des constituants

$$\vec{V}_r = \vec{v} - \vec{v}_1 \quad \vec{V}'_r = \vec{v}' - \vec{v}'_1$$

si $m_a = m_b = m$

$$\vec{q} = \frac{m}{2} (\vec{V}_r - \vec{V}'_r)$$

Dans le laboratoire

- Conservation de l'énergie avec $m_a = m_b = m$

$$p'^2 + p_1'^2 = p^2 + p_1^2$$

- Conséquence

$$(\vec{p} - \vec{p}_1) \cdot \vec{q} = q^2$$

Soit $\vec{e}$ dans la direction $\vec{q}$:

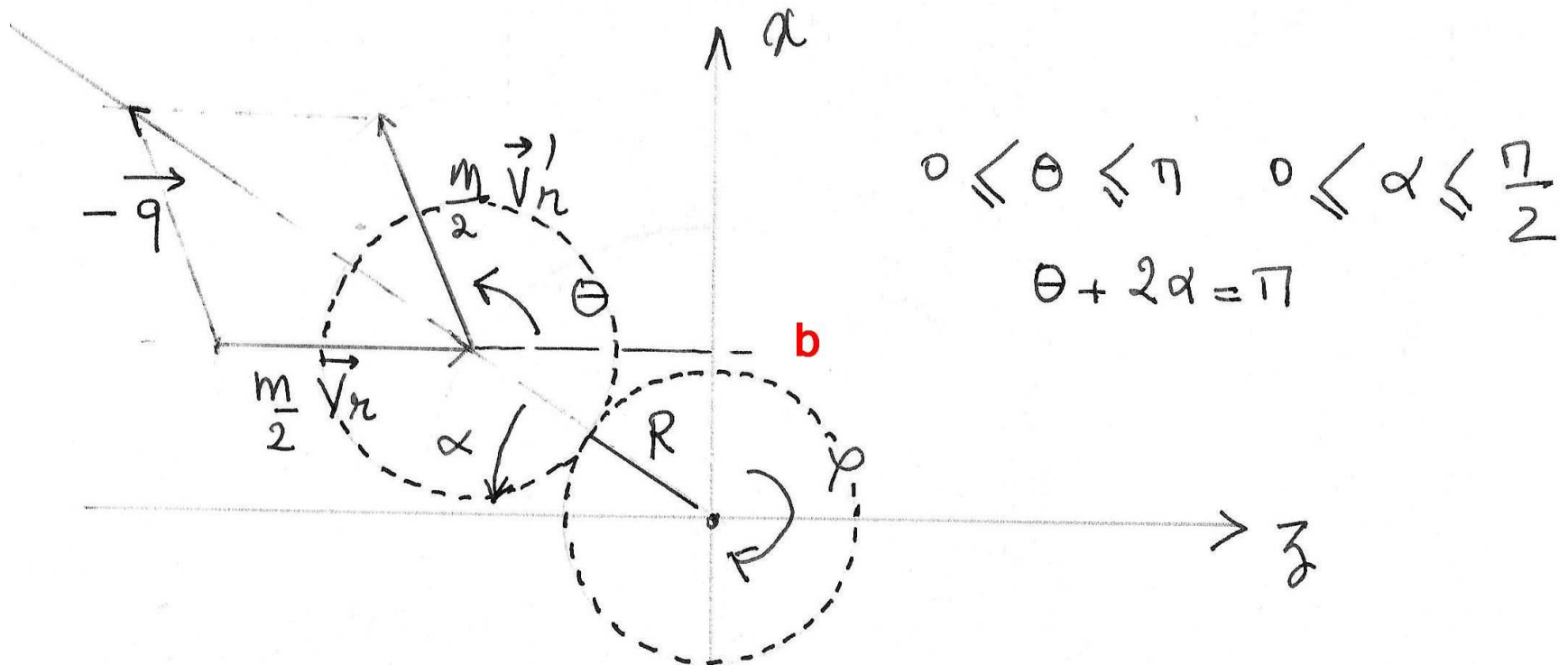
$$\vec{q} = m (\vec{V}_r \cdot \vec{e}) \vec{e}$$

Le vecteur $\vec{e}$ sur la demi-sphère unité détermine l'état final

$$\vec{p}' = \vec{p} - \vec{q} = \vec{p} - m (\vec{V}_r \cdot \vec{e}) \vec{e}$$

$$\vec{p}_1' = \vec{p}_1 + \vec{q} = \vec{p}_1 + m (\vec{V}_r \cdot \vec{e}) \vec{e}$$

Collision de sphères dures dans le référentiel du centre de masse



Collision de sphères dures dans le CM.

La section efficace dans centre de masse

- La distance d'interaction $s = 2R$ et le paramètre d'impact b

$$b = s \sin(\alpha) \quad 0 \leq \alpha \leq \pi/2$$

L'angle de diffusion θ

$$\theta + 2\alpha = \pi$$

La section efficace σ

$$d\sigma = 2\pi b db = s^2 \sin(\alpha) \cos(\alpha) d\alpha d\phi \quad 0 \leq b \leq s$$

- La section différentielle

$$d\sigma = s^2 \cos(\alpha) d\Omega_\alpha = \frac{s^2}{4} d\Omega_\theta \Rightarrow \sigma_{tot} = 4\pi R^2$$

- Le nombre de collisions par unité de temps dans $d\Omega$

$$dn = F \times d\sigma \quad \text{avec } F = \text{densité} \times V_r$$

Soit à démontrer que la variation de l'entropie ne dépend que l'intégrale de collision $L^{(2)}(x, f)$ rappel $x = (X, p)$

- 1. La variation de l'entropie dans tout l'espace est :

$$\dot{S} = -k N \int \left(\frac{\partial f(x)}{\partial t} \right) \ln f(x) dx$$

$$\frac{\partial f(x,t)}{\partial t} = -\frac{p}{m} \frac{\partial f}{\partial X} - F \frac{\partial f}{\partial p} + L^{(2)}(x, f)$$

- 2. en remplaçant ...

$$\dot{S} = -k N \int \left(-\frac{p}{m} \frac{\partial f}{\partial X} - F \frac{\partial f}{\partial p} + L^{(2)}(x, f) \right) \ln f(x) dx$$

- 3. Les deux premiers termes correspondent à l'intégrale d'une divergence :

$$\dot{S} = -k N \int \{ \text{div}(J(x)) + L^{(2)}(x, f) \ln f(x) \} dx$$

$$J(x) = f(x)(1 - \ln f(x)) \left(\frac{p}{m} \right)_{F(X)}$$

- 4. donc $\dot{S}$ ne dépend que de $L^{(2)}(x, f)$